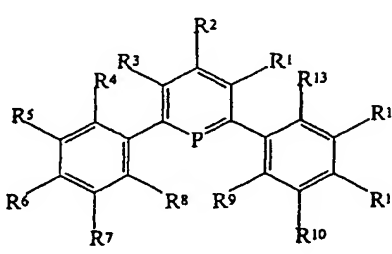




**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07F 9/6568</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/55164</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP00/02288</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 2000 (15.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 11 920.1 17. März 1999 (17.03.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PACIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstrasse 70, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MACKEWITZ, Thomas [DE/DE]; Schmitz- strasse 8, D-68219 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). BREIT, Bernhard [DE/DE]; Odenwaldstrasse 2, D-69198 Schriesheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PHOSPHABENZENE COMPOUNDS AND THEIR USE AS LIGANDS FOR HYDROFORMYLATION CATALYSTS</p> <p>(54) Bezeichnung: PHOSPHABENZOLVERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ALS LIGANDEN FÜR HYDRO- FORMYLIERUNGSKATALYSATOREN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;">  <p>(I)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to phosphabenzene compounds of general formula (I), wherein the radicals R<sup>1</sup> to R<sup>13</sup>, independently of each other, are hydrogen, COOM, SO<sub>3</sub>M, NR<sub>3</sub>X, NR<sub>2</sub>, OR, COOR or SR (with M = hydrogen, NH<sub>4</sub> or alkali metal, X = anion, R = hydrogen or C<sub>1-6</sub>-alkyl), or C<sub>1-12</sub>-alkyl, C<sub>6-12</sub>-aryl, C<sub>7-12</sub>-aralkyl, C<sub>7-12</sub>-alkaryl or C<sub>3-6</sub>-heteroaromatics. The alkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals can be substituted with the aforementioned radicals and two or more of the radicals can be linked to form aliphatic or annellated rings, at least one of the radicals R<sup>4</sup> and R<sup>8</sup> and at least one of the radicals R<sup>9</sup> and R<sup>13</sup> being different from hydrogen. The inventive compounds can be used for producing hydroformylation catalysts.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Phosphabenzolverbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, COOM, SO<sub>3</sub>M, NR<sub>3</sub>X, NR<sub>2</sub>, OR, COOR oder SR (mit M = Wasserstoff, NH<sub>4</sub> oder Alkalimetall, X = Anion, R = Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl), oder C<sub>1-12</sub>-Alkyl, C<sub>6-12</sub>-Aryl, C<sub>7-12</sub>-Aralkyl, C<sub>7-12</sub>-Alkaryl oder C<sub>3-6</sub>-Heteroaromaten, wobei die Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste mit den davor genannten Resten substituiert sein können und zwei oder mehrere der Reste zu aliphatischen oder annelierten Ringen verbunden sein können, wobei mindestens einer der Reste R<sup>4</sup> und R<sup>8</sup> und mindestens einer der Reste R<sup>9</sup> und R<sup>13</sup> von Wasserstoff verschieden sind, können zur Herstellung von Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt werden.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

---

**PHOSPHABENZOLVERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ALS LIGANDEN FÜR  
HYDROFORMYLIERUNGSKATALYSATOREN**

---

10 Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphabenzolverbindungen und deren Verwendung in Komplexen von Übergangsmetallen der Nebengruppe VIII des Periodischen Systems der Elemente bei der Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen mit CO/H<sub>2</sub> bei Temperaturen bis 200°C und Drücken bis 700 bar.

15

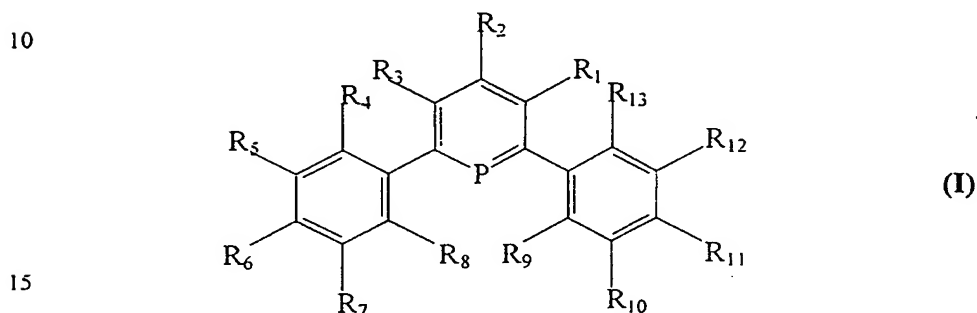
Die Hydroformylierung ist ein bekanntes, großtechnisch genutztes Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Wie in WO 97/46507 beschrieben, stellen Phosphabenzole aktive Cokatalysatoren für die Hydroformylierung von Olefinen dar. Es wird ein Verfahren zur Herstellung  
20 von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen mit CO/H<sub>2</sub> in Gegenwart von Komplexen beschrieben, die Phosphabenzolverbindungen als Liganden enthalten.

Die eingesetzten Phosphabenzolverbindungen wie 2,4,6-Triphenylphosphabenzol  
25 und 2,6-Bis(2-naphthyl)-4-phenylphosphabenzol, aber auch Phosphabenzole wie 2,3,5,6-Tetraphenylphosphabenzol oder 2,3,4,5,6-Pentaphenylphosphabenzol weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie unter Hydroformylierungsbedingungen durch partielle oder vollständige Hydrierung des Phosphabenzolsystems und durch nachfolgende Additionsreaktionen abgebaut werden können (siehe  
30 Beispiele 11-14). Hierbei entstehen unter anderem sekundäre und tertiäre Phosphine, welche die Hydroformylierungsaktivität des Katalysatorsystems stark bremsen.

Ähnliche Phosphabenzolverbindungen sind in DE-A-19 621 967 und DE-A-16 68 416 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Phosphabenzolliganden, die die Nachteile der bekannten Liganden vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Phosphabenzolverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der die Reste  $R^1$  bis  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, COOM,  $SO_3M$ ,  $NR_3X$ ,  $NR_2$ , OR, COOR oder SR (mit  $M$  = Wasserstoff,  $NH_4$  oder Alkalimetall,  $X$  = Anion,  $R$  = Wasserstoff oder  $C_{1-6}$ -Alkyl), oder  $C_{1-12}$ -Alkyl,  $C_{6-12}$ -Aryl,  $C_{7-12}$ -Aralkyl,  $C_{7-12}$ -Alkaryl oder  $C_{3-6}$ -Heteroaromaten bedeuten, wobei die Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste mit den davor genannten Resten substituiert sein können und zwei oder mehrere der Reste zu aliphatischen oder annelierten Ringen verbunden sein können, wobei mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  $R^{13}$  von Wasserstoff verschieden sind.

Vorzugsweise bedeuten mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander  $C_{1-12}$ -Alkyl,  $C_{6-12}$ -Aryl,  $C_{7-12}$ -Aralkyl oder  $C_{7-12}$ -Alkaryl, oder  $R^4$  und  $R^3$  und/oder  $R^{13}$  und  $R^1$  bilden einen  $C_{2-4}$ -Alkylenrest.

Besonders bevorzugt bedeuten mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  $R^{13}$   $C_{1-6}$ -Alkyl, oder ( $R^4$  und  $R^3$ ) und ( $R^{13}$  und  $R^1$ ) bilden jeweils einen  $C_{2-3}$ -Alkylenrest.

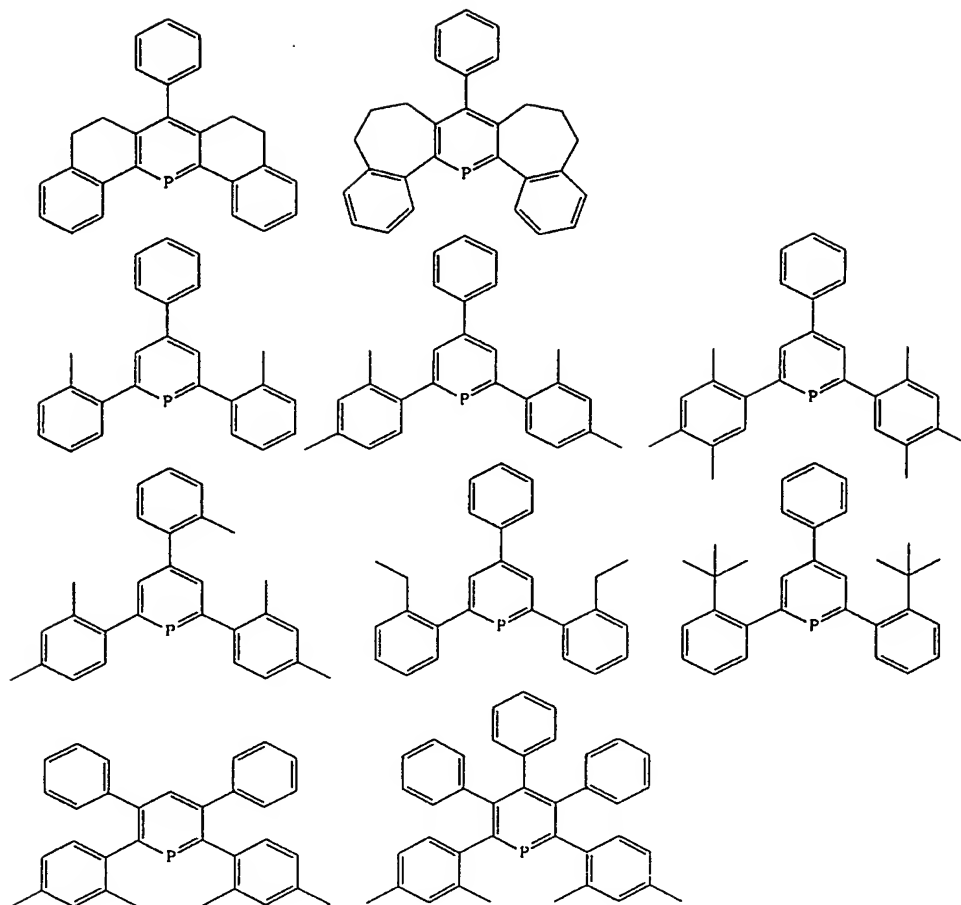
- 5 Vorzugsweise bedeutet  $R^2$  einen Phenylrest, der durch 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2  $C_{1-6}$ -Alkylreste substituiert sein kann.

10 Besonders bevorzugt bedeuten die Reste  $R^1$  und  $R^3$  Wasserstoff, und jeweils maximal drei der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  und  $R^9$  bis  $R^{13}$  sind vom Wasserstoff verschieden. Dabei liegen in den Resten  $R^4$  bis  $R^8$  und  $R^9$  bis  $R^{13}$  jeweils besonders bevorzugt maximal 6, insbesondere maximal 3 C-Atome vor. Insbesondere weisen die Phosphabenzolverbindungen der allgemeinen Formel (I) außer dem einen Phosphoratom keine von Kohlenstoff oder Wasserstoff verschiedenen Atome auf.

15 Bevorzugt liegen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) neben dem Phosphabenzolkern 3 bis 5, insbesondere 3 weitere aromatische Kerne vor. Die Anzahl der Alkylreste in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beträgt vorzugsweise 0 bei rein cyclischen Strukturen, ansonsten vorzugsweise 2 bis 7, 20 insbesondere 2 bis 6. Bei den Alkylresten kann es sich um lineare oder verzweigte Alkylreste handeln. Vorzugsweise liegen nur lineare Alkylreste vor. Gleiches gilt für verbrückende Alkylengruppen entsprechend.

Beispielhaft seien folgende Phosphabenzole genannt:

25



Es wurde gefunden, daß insbesondere die Einführung von 2-Alkylarylsubstituenten in 2- und 6-Position des Phosphabenzolsystems eine deutlich erhöhte Stabilität des Cokatalysators unter Hydroformylierungsbedingungen bewirkt, und die Katalysatorsysteme vergleichbare Aktivitäten wie entsprechende unsubstituierte Systeme liefern.

Der Abbau von Phosphabenzolverbindungen mit 2-Alkylaryl-substituenten in 2- und 6-Position des Phosphabenzolsystems unter Hydroformylierungsbedingungen ist deutlich verringert gegenüber analogen Systemen mit unsubstituierten Arylsubstituenten.

Das Prinzip der Herstellung der Phosphabenzole ist bekannt. Generelle Syntheseverfahren sind zu finden in G. Märkl in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 220 bis 257 (und dort zitierte Literatur). Verfahren zur Herstellung von Phosphabenzolverbindungen aus Piryliumsalzen durch Umsetzung mit Phosphin sind in WO 97/46507, DE-A-196 21 967 und der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-197 43 197 beschrieben.

Sie erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung entsprechender Piryliumsalze mit  $\text{PH}_3$  in Gegenwart oder Abwesenheit einer katalytischen Menge Säure oder Base und in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Löse- oder Verdünnungsmittels. Vorzugsweise werden die Piryliumsalze mit  $\text{PH}_3$  bei einer Temperatur oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  zusammengebracht und bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  und einem Druck von oberhalb 1 bar umgesetzt.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß Phosphabenzolverbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel durch Umsetzung der entsprechenden Piryliumsalze, d. h. Verbindungen, in denen in der allgemeinen Formel anstelle von Phosphor  $\text{O}^+$  mit entsprechendem Gegenion vorliegt, mit  $\text{PH}_3$  erhältlich sind, wenn bestimmte Verfahrensbedingungen eingehalten werden. Die Piryliumsalze

sind dabei technisch erhältlich oder können einfach hergestellt werden.  $\text{PH}_3$  ist technisch verfügbar.

Die Umsetzung erfolgt dabei vorzugsweise bei einem  $\text{PH}_3$ -Partialdruck im Bereich von 0,1 bis 100 bar, besonders bevorzugt von 5 bis 35 bar, insbesondere 20 bis 30 bar. Der Gesamtdruck im System hängt vom jeweiligen Lösungsmittel ab. Durch Aufpressen von  $\text{PH}_3$  oder Inertgas kann der Gesamtdruck erhöht werden.

Vorzugsweise wird während der Umsetzung  $\text{PH}_3$  in das Reaktionsgemisch eingeleitet, um den  $\text{PH}_3$ -Partialdruck im wesentlichen konstant zu halten. Diese Vorgehensweise erlaubt eine besonders wirtschaftliche und schnelle Umsetzung zu den gewünschten Phosphabenzolverbindungen. Dabei werden hohe Produktreinheiten und Umsätze erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für eine Vielzahl von Produkten zuverlässig einsetzbar. Es kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise diskontinuierlich betrieben werden.

Bei einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden die Pyryliumsalze bei Umgebungstemperatur mit  $\text{PH}_3$  zusammengebracht, und das so erhaltene Gemisch wird zur Umsetzung auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C, bevorzugt 80 bis 130°C erhitzt.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Umsetzung 100 bis 120°C. Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem Autoklaven durchgeführt. Neben  $\text{PH}_3$  kann zusätzlich ein Inertgas verwendet werden, mit dem der gewünschte Gesamtdruck eingestellt wird. Vorzugsweise wird jedoch nur  $\text{PH}_3$  eingesetzt.

Die Umsetzung kann in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Löse- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Vorzugsweise wird sie in Anwesenheit eines Löse- oder Verdünnungsmittels durchgeführt. Geeignete Löse- oder Verdünnungsmittel sind beispielsweise niederere aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert.-Butanol



oder Pentanol-Isomere, vorzugsweise Ethanol, Propanol oder Butanole, insbesondere n-Butanol.

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Säurekatalysators durchgeführt werden.

- 5 Geeignete Säurekatalysatoren sind Mineralsäuren, wie HI, HCl, HBr. Insbesondere wird Bromwasserstoff in Essigsäure oder Essigsäureanhydrid als Säurekatalysator eingesetzt. Vorzugsweise wird ohne Säurekatalysator gearbeitet.

- 10 Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise entspannt und gegebenenfalls mit einem Inertgas gespült, wobei die aus dem Reaktionsgemisch austretenden Gase zur Abtrennung von nicht umgesetztem  $\text{PH}_3$  in flüssiger Form gekühlt und durch einen Abscheider geführt werden und das abgetrennte  $\text{PH}_3$  in die Umsetzung zurückgeführt wird.

- 15 Besonders wirtschaftlich und ökologisch unbedenklich ist ein Verfahren, bei dem  $\text{PH}_3$  in einen Reaktor eingeleitet wird, die Reaktion durchgeführt wird, und der Gasstrom über eine weitere Leitung durch einen Kühler beliebiger Bauart geleitet wird, in dem das  $\text{PH}_3$  auskondensiert wird. In einem nachfolgenden Abscheider beliebiger Bauart wird das  $\text{PH}_3$  sodann abgetrennt und beispielsweise mit Hilfe  
20 einer Pumpe in die Umsetzung zurückgeführt. Um ein besonders  $\text{PH}_3$ -armes Abgas zu erhalten, ist die Verwendung eines nachgeschalteten zweiten Kühlers und Abscheiders vorteilhaft. Um den Reaktorgasraum und die eingesetzten Apparaturen vollständig von  $\text{PH}_3$  zu befreien, was wegen der Giftigkeit von  $\text{PH}_3$  vorteilhaft ist, sollte eine Spülleitung für die Spülung mit einem Inertgas wie  
25 Stickstoff vorgesehen sein. Dabei sollte das Spülgas über die Kombination aus Kühler und Abscheider geleitet werden.

- Die für die Umsetzung benötigte Zeit hängt von der Art des Pyryliumsalzes ab. Die Umsetzung wird je nach Pyryliumsalz vorzugsweise für einen Zeitraum von 1  
30 bis 4 Stunden durchgeführt. Die Menge an eingesetztem Säurekatalysator beträgt, bezogen auf die Pyryliumsalze, vorzugsweise 0,01 bis 1 %, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,1 %. Bei der Umsetzung mit einem Lösungsmittel hängt die

Konzentration an  $\text{PH}_3$  im Lösungsmittel vom  $\text{PH}_3$ -Partialdruck und der Art des Lösungsmittels ab; insbesondere bei kontinuierlicher Reaktionsführung sollte eine hohe Konzentration an  $\text{PH}_3$  im Lösungsmittel beibehalten werden.

- 5 Zum Erreichen hoher Umsätze in kurzer Reaktionszeit wird vorzugsweise mit hohen  $\text{PH}_3$ -Drücken und kontinuierlichem Nachpressen von  $\text{PH}_3$  gearbeitet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Vielzahl unterschiedlicher Pyryliumsalze eingesetzt werden. Das Verfahren ist allgemein nicht auf  
10 bestimmte Verbindungsklassen eingeschränkt. Beispielsweise können die Pyryliumsalze, Ferrate, Zinkate, Chloride, Borate, gegebenenfalls mit einem  $\text{C}_{1-16}$ -Alkylrest, Triflate, Trifluoracetate oder bevorzugt Tetrafluorborate, Perchlorate, Hydrogensulfate, Bromide, Iodide oder Gemische davon sein. Vorzugsweise werden Tetrafluorborate eingesetzt. Der organische Rest der erfindungsgemäß  
15 eingesetzten Pyryliumsalze wird nachstehend anhand der daraus hergestellten Phosphabenzolverbindungen näher beschrieben.

Nach diesen Verfahren lassen sich auch die obigen Verbindungen herstellen. Noch nicht im einzelnen beschriebene Verbindungen werden analog erhalten.

20

Die Aktivität von Phosphabenzolverbindungen mit 2-Alkylarylsubstituenten in 2- und 6-Position des Phosphabenzolsystems als Cokatalysator in der Hydroformylierung ist mit analogen Systemen, welche unsubstituierte Arylsubstituenten tragen, vergleichbar (siehe WO 97/02757 und Beispiele 6, 7, 9  
25 und 10).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zur Herstellung von Komplexen mit Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendbar. Derartige Komplexe können als (Co)katalysatoren bei Hydroformylierungen von  
30 Olefinen mit  $\text{CO}/\text{H}_2$  eingesetzt werden. Geeignete Umsetzungsbedingungen sind in der DE-A-196 21 967 und der WO 97/02757 beschrieben.

Die wirksamen Katalysatoren sind solche der Formel  $M(L)_n(CO)_m$ , in der M mindestens ein Zentralatom eines Elements der VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente, L mindestens ein Ligand der Formel I, n und m jeweils mindestens 1 bis 3 und die Summe von n+m 2 bis 5 bedeuten und  
5 wobei noch weitere Reste wie Hydrido- oder Alkyl- oder Acylreste als Liganden enthalten sein können.

Der aktive Carbonylkomplex wird dabei in der Regel in situ, d. h. im Hydroformylierungsreaktor, aus einem Salz oder einer Verbindung des Metalls  
10 M, dem Liganden und Kohlenmonoxid gebildet; er kann aber auch getrennt hergestellt und als solcher eingesetzt werden.

Die Komplexkatalysatoren bestehen bevorzugt aus einem Zentralatom M, ausgewählt aus den Übergangsmetallen Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium  
15 oder Platin, insbesondere aber Cobalt und Rhodium, komplexiert mit Carbonyl- sowie Hydrido-, Alkyl- oder Acylresten sowie als Liganden die erfindungsgemäß zu verwendenden ein- oder mehrzähligen bevorzugten Phosphabenzole. Werden die Komplexkatalysatoren in situ erzeugt, setzt man einfache Precursorkomplexe wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat in Gegenwart der  
20 entsprechenden Liganden den Reaktionsbedingungen aus, oder man versetzt Precursorkomplexe mit aktivierenden Zusätzen wie zum Beispiel Brönsted- oder Lewisäuren sowie Lewisbasen.

Zur in situ Bildung des Katalysators im Reaktionsgemisch setzt man den Ligand  
25 im molaren Verhältnis (gerechnet als Äquivalent Phosphor) zu Rhodium von 1 : 1 bis 1000 : 1 ein und verwendet zusätzlich ein inertes Lösungsmittel. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind die Aldehyde, die durch Umsetzung des jeweiligen Olefins entstehen, sowie die syntheseseitigen Hochsieder, die durch Folgereaktionen des jeweiligen Aldehyds im Hydroformylierungsverfahren  
30 entstehen. Bei durch geeignete Substituenten hydrophilisierten Liganden werden bevorzugt Wasser, Alkohole oder andere polare Lösungsmittel eingesetzt.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzten Synthesegases CO/H<sub>2</sub> kann in weiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise kann Synthesegas mit CO/H<sub>2</sub>-Molverhältnissen von 5 : 95 bis 70 : 30 erfolgreich eingesetzt werden, bevorzugt wird Synthesegas mit CO/H<sub>2</sub>-  
5 Verhältnissen von 40 : 60 bis 60 : 40, besonders bevorzugt wird ein CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von etwa 1 : 1 angewandt.

Die Hydroformylierungsreaktion mit CO und H<sub>2</sub> in Gegenwart des Katalysators wird bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei einer Temperatur  
10 zwischen 20 und 180°C, insbesondere 50 bis 150°C, durchgeführt. Für jedes Katalystorsystem wird jedoch zweckmäßig eine optimale Temperatur experimentell ermittelt. Der Reaktionsdruck kann je nach (Co)katalysator, d. h. Ligand, und Substrat in einem Bereich von Normaldruck, d.h. Atmosphärendruck, bis 700 bar, vorzugsweise bis 300 bar, schwanken, wobei man normalerweise  
15 Reaktionen in einem Bereich bis zu etwa 30 bar als Niederdruck-, in einem Bereich bis zu etwa 100 bar als Mitteldruck- und über 100 bar als Hochdruckreaktionen bezeichnet.

Dabei arbeitet man in der Regel mit dem homogen im Reaktionsmedium gelösten  
20 Katalysator, der vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abgetrennt und in die Hydroformylierungsstufe zurückgeführt wird.

Man erhält in der Regel nahezu ausschließlich die entsprechenden Aldehyde in ausgezeichneten Ausbeuten.

25

Als erfindungsgemäß zu hydroformylierende Olefine kommen  $\alpha$ -Olefine oder interne Olefine oder interne, verzweigte Olefine in Betracht. Beispielsweise seien folgende Olefine genannt: Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Octen, C<sub>5-20</sub>- $\alpha$ -Olefine, lineare C<sub>5-20</sub> interne-Olefine, Buten-2; verzweigte, interne Octen-Gemische;  
30 verzweigte, interne Nonen-Gemische; verzweigte, interne Dodecen-Gemische, Cyclohexen,  $\alpha$ -Pinen, Styrol, 4-Isobutylstyrol, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2,7-

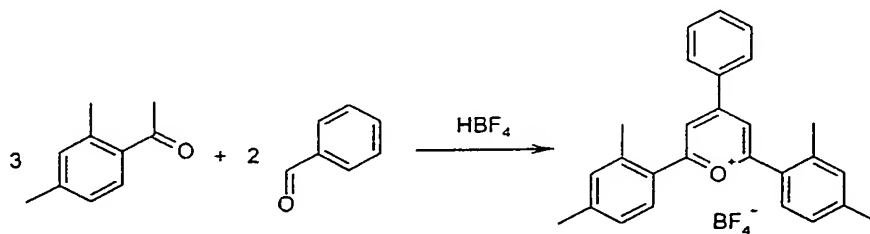
Octadienol-1, 7-Octenal, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylglykoldiacetat, Vinylmethylether, Polypropen, Polyisobutylen. Ebenfalls geeignete Substrate sind Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Beispiele sind 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien, Butadienhomo- und Copolymere, Polyisobuten.

Darüber hinaus wird die Hydroformylierungsreaktion in an sich bekannter Weise durchgeführt. Einzelheiten der Verfahrensführung sind Beller, et al., Journal of Molecular Catalysis A: 104 (1995) 17 – 85 und Falbe, Ed. New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlin 1980, S. 55ff., zu entnehmen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert:

### Beispiel 1

*Herstellung von 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylpyryliumtetrafluoroborat*



20

271 g (2.6 mol) Benzaldehyd und 542 g (3.7 mol) 2,4-Dimethylacetophenon wurden in 400 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und auf 80 °C erwärmt. Hierzu tropfte man langsam unter Rühren 606 g (3.7 mol) einer 54 %igen etherischen Tetrafluoroborsäure-Lösung. Anschließend rührte man bei dieser Temperatur weitere 4 h nach, und ließ dann auf Raumtemperatur abkühlen. Die flüchtigen

25

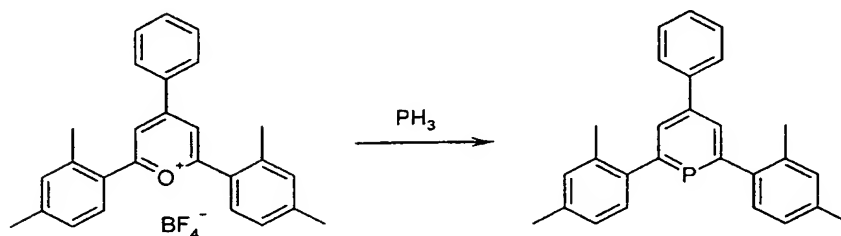
Bestandteile der erhaltenen, tiefroten Lösung wurden im Hochvakuum unter leichtem Erwärmen abdestilliert. Der Rückstand wurde mit einem Toluol/Wasser-Gemisch (1:1) versetzt. Der ausgefallene, orangegelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zum  
5 Umkristallisieren wurde der Feststoff in Methanol suspendiert und anschließend solange mit Dichlormethan versetzt, bis eine klare Lösung vorlag. Unter leichtem Erwärmen wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert, bis erneut Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert, nacheinander mit Methanol und *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 180 g  
10 (32 %) hellgelber Feststoff.

*Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Herstellung von Phosphabenzolen*

Alle folgenden Versuche (diskontinuierlich) wurden in einem 300 ml Autoklav  
15 (Material: HC) durchgeführt. Der Autoklav wurde mit Pyryliumsalz und einem geeigneten Lösungsmittel befüllt und mit 5 bar Stickstoff abgepresst. Der Gasraum wurde anschließend mit  $\text{PH}_3$  gespült. Es wurden 5 bar  $\text{PH}_3$  bei Raumtemperatur aufgepresst und mit  $\text{PH}_3$  nachgepresst, bis der Druck bei 5 bar konstant blieb. Das Reaktionsgemisch wurde auf 110 °C erhitzt, und die Lösung  
20 wurde mit einem Begasungsrührer kräftig gerührt. Es wurde  $\text{PH}_3$  bis zu einem Druck von 30 bar nachgepresst. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen über einen Druckregler auf dem gewünschten Druckniveau gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt, mit Stickstoff unter Rühren gründlich ausgegast und  
25 ausgebaut. Der Autoklavenaustrag wurde dann wie nachstehend beschrieben aufgearbeitet.

**Beispiel 2***Herstellung von 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

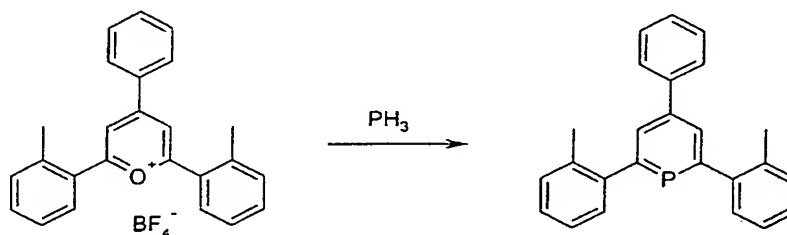
5



Es wurden 20 g (44 mmol) 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylpyrylium-  
10 tetrafluoroborat in 150 ml *n*-Butanol eingesetzt. Der nach der Umsetzung mit  $\text{PH}_3$   
erhaltene Autoklavenaustrag wurde im Vakuum zur Hälfte eingengt. Der dabei  
ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit *n*-Butanol gewaschen und  
anschließend in Toluol gelöst. Die toluolische Lösung wurde dann solange mit  
Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral war. Nach Entfernen des  
15 Lösungsmittels und Waschen mit wenig *n*-Pentan wurde der Rückstand in 250 ml  
Diethylether/Methanol (3:2) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde bei ca. 30 °C im  
Vakuum solange eingengt, bis ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde  
abgesaugt, mit wenig Methanol und *n*-Pentan gewaschen und anschließend im  
Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 8.9 g (53 %) weißer Feststoff.

**Beispiel 3***Herstellung von 2,6-Bis(2-methylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

5

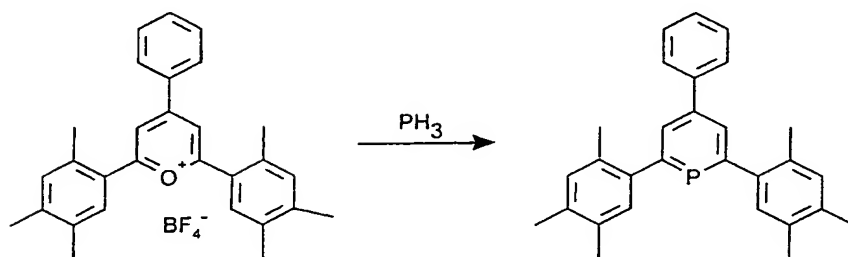


Es wurden zwei mal je 15 g (35 mmol) 2,6-Bis(2-methylphenyl)-4-phenylpyryliumtetrafluoroborat in 150 ml *n*-Butanol eingesetzt. Die beiden nach  
10 der Umsetzung mit PH<sub>3</sub> erhaltene Autoklavenausträge wurde vereinigt und bei ca. 80°C im Vakuum bis auf ca. 50 ml eingengt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Die toluolische Lösung wurde dann solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige  
15 Phase neutral war. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methanol suspendiert und dann solange mit Dichlormethan versetzt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Die erhaltene Lösung wurde bei ca. 40°C im Vakuum solange eingengt, bis ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit wenig *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum  
20 getrocknet. Ausbeute: 15.6 g (63 %) weißer Feststoff.



**Beispiel 4***Herstellung von 2,6-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

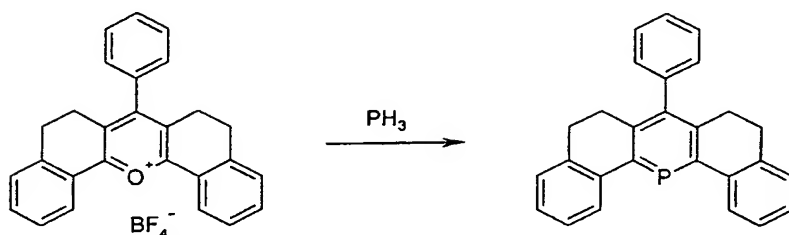
5



Es wurden 2.1 g (4.4 mmol) 2,6-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4-phenyl-  
10 pyryliumtetrafluoroborat in 150 ml *n*-Butanol eingesetzt. Der nach der Umsetzung  
mit PH<sub>3</sub> erhaltene Autoklavenaustrag wurde bei ca. 80 °C im Vakuum bis auf ca.  
50 ml eingengt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit *n*-Pentan  
gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Die toluolische Lösung wurde dann  
solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral war. Nach  
15 Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit wenig *n*-Pentan wurde der  
Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit Methanol  
verdünnt und dann bei 30 °C im Vakuum solange eingengt, bis ein Feststoff  
ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit wenig *n*-Pentan gewaschen und  
anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.8 g (45 %) hellgelber  
20 Feststoff.

**Beispiel 5***Herstellung von 10-Phenyl-1,2,7,8-dibenzo-3,4,5,6-tetrahydro-9-phosphaanthracen*

5



- 10 Es wurden 3.5 g (7.8 mmol) 10-Phenyl-1,2,7,8-dibenzo-3,4,5,6-tetrahydro-9-oxoniaanthracen-tetrafluoroborat in 150 ml Ethanol eingesetzt. Der nach der Umsetzung mit PH<sub>3</sub> erhaltene Autoklavenauszug wurde bei ca. 80 °C im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der orangefarbene Rückstand wurde in ca. 200 ml warmem Toluol suspendiert und sofort über eine Fritte filtriert. Die
- 15 toluolische Lösung wurde dann solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral war. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 80 °C im Vakuum wurde der verbleibende Feststoff in ca. 30 ml Methanol und ca. 200 ml Dichlormethan gelöst und dann bei 50 °C im Vakuum langsam solange eingengt, bis ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit wenig *n*-Pentan
- 20 gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.7 g (24 %) hellgelber Feststoff.

*Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Hydroformylierung*

- 25 Rhodiumprecursor, Ligand und Lösungsmittel wurden unter Stickstoff-Inertgas in einem Schlenkrohr gemischt. Die erhaltene Lösung wurde in einen mit CO/H<sub>2</sub> (1:1) gespülten 100 ml Autoklaven (Material HC) überführt. Es wurden 5 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) kalt aufgedrückt. Unter kräftigen Rühren mit einem Begasunsrührer wurde das

Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Über eine Schleuse wurde dann das eingesetzte Olefin mit CO/H<sub>2</sub>-Überdruck in den Autoklaven gepresst. Darauf wurde sofort mittels CO/H<sub>2</sub> (1:1) der gewünschte Reaktionsdruck eingestellt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor  
5 durch Nachpressen über einen Druckregler auf Druckniveau gehalten. Nach der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Eine Analyse des Reaktionsgemisches wurde mittels GC mit internem Standard und Korrekturfaktor durchgeführt.

10

**Beispiel 6***Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen*

15 Ausgehend von 2.2 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.009 mmol), 53.9 mg (0.142 mmol) 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol aus Beispiel 2, 6.0 g (54 mmol) 1-Octen und 6.0 g Toluol erhielt man bei 90°C, 10 bar CO/H<sub>2</sub> und 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen 1-Octen-Umsatz von 100 %. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 91 %, die Selektivität zu n-Nonanal (n-Anteil)  
20 betrug 44 % und die Selektivität zu n-Nonanal und 2-Methyloctanal ( $\alpha$ -Anteil) betrug 80 %.

**Beispiel 7**

25

*Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen*

Ausgehend von 1.6 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.006 mmol), 44.5 mg (0.125 mmol) 2,6-Di(2-methylphenyl)-4-phenylphosphabenzol aus Beispiel 3, 5.9 g  
30 (53 mmol) 1-Octen und 5.8 g Toluol erhielt man bei 90°C, 10 bar CO/H<sub>2</sub> und 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen 1-Octen-Umsatz von 99 %. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 70 %, die Selektivität zu n-Nonanal (n-Anteil)

betrug 44 % und die Selektivität zu n-Nonanal und 2-Methyloctanal ( $\alpha$ -Anteil) betrug 81 %.

## 5 Beispiel 8

### *Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen*

Ausgehend von 1,5 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.006 mmol), 46.9 mg  
10 (0.125 mmol) 10-Phenyl-1,2,7,8-dibenzo-3,4,5,6-tetrahydro-9-phosphaanthracen aus  
Beispiel 5, 5.9 g (53 mmol) 1-Octen und 6.0 g Toluol erhielt man bei 90°C, 10 bar  
CO/H<sub>2</sub> und 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen 1-Octen-Umsatz  
von 57 %. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 3 %, die Selektivität zu n-Nonanal (n-  
Anteil) betrug 73 % und die Selektivität zu n-Nonanal und 2-Methyloctanal ( $\alpha$ -  
15 Anteil) betrug 100 %.

## Beispiel 9

### 20 *Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen*

Ausgehend von 1.7 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.007 mmol), 52.0 mg  
(0.127 mmol) 2,6-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol aus Beispiel 4,  
5.8 g (52 mmol) 1-Octen und 6.0 g Toluol erhielt man bei 90°C, 10 bar CO/H<sub>2</sub> und 4  
25 h gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen 1-Octen-Umsatz von 100 %.  
Die Ausbeute an Nonanalen betrug 89 %, die Selektivität zu n-Nonanal (n-Anteil)  
betrug 43 % und die Selektivität zu n-Nonanal und 2-Methyloctanal ( $\alpha$ -Anteil)  
betrug 80 %.

**Beispiel 10***Mitteldruck-Hydroformylierung von Octen-N2*

5

Ausgehend von 6.5 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.025 mmol), 201.2 mg (0.493 mmol) 2,6-Bis(2,4,5,-trimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol aus Beispiel 4, 23.4 g (209 mmol) Octen-N2 und 23.7 g Texanol® erhielt man bei 100°C und 60 bar CO/H<sub>2</sub> gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen Octen-N2-Umsatz von 76 % nach 4 h Reaktionszeit und 93 % nach 24 h Reaktionszeit. Die Ausbeute an Nonanale betrug 76 % nach 4 h Reaktionszeit und 93 % nach 24 h Reaktionszeit.

10

*Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Phosphabenzolen unter Hydroformylierungsbedingungen*

15

Rhodiumprecursor, Ligand, 1-Octen und Nonanal wurden unter Stickstoff-Inertgas in einem Schlenkrohr gemischt. Die erhaltene Lösung wurde in einen mit CO/H<sub>2</sub> (1:1) gespülten 100 ml Autoklaven (Material HC) überführt. Es wurden 10 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) kalt aufgepresst. Unter kräftigem Rühren mit einem Begasungsrührer wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf 150°C erhitzt. Dann wurde mittels CO/H<sub>2</sub> (1:1) ein Reaktionsdruck von 60 bar eingestellt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen über einen Druckregler auf Druckniveau gehalten. Nach 3 d Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Inertgas entleert. Die Quantifizierung des Phosphabenzolabbaus erfolgte mittels GC mit einem NP-spezifischen Detektor und in ausgewählten Fällen zusätzlich durch quantifizierende <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie.

20

25

**Beispiel 11 (Vergleich)***Abbauverhalten von 2,4,6-Triphenylphosphabenzol*

30

Ausgehend von 7.3 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.028 mmol), 160.0 mg (0.494 mmol) 2,4,6-Triphenylphosphabenzol, 12.0 g (107 mmol) 1-Octen und 12.0 g

(85 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen Phosphabenzolabbau von 70 % (GC) und 80 % ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie).

5    **Beispiel 12 (Vergleich)**

*Abbauverhalten von 2,3,5,6-Tetraphenylphosphabenzol*

Ausgehend von 5.2 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.020 mmol), 118.0 mg  
10 (0.295 mmol) 2,3,5,6-Tetraphenylphosphabenzol, 8.6 g (77 mmol) 1-Octen und 8.6 g  
(61 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung  
einen Phosphabenzolabbau von 47 % (GC).

15    **Beispiel 13 (Vergleich)**

*Abbauverhalten von 2,3,4,5,6-Pentaphenylphosphabenzol*

Ausgehend von 1.3 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.005 mmol), 37.0 mg  
20 (0.078 mmol) 2,3,4,5,6-Pentaphenylphosphabenzol, 6.0 g (54 mmol) 1-Octen und 6.0  
g (43 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung  
einen Phosphabenzolabbau von 60 % (GC).

25    **Beispiel 14 (Vergleich)**

*Abbauverhalten von 2,6-Bis(2-naphthyl)-4-phenylphosphabenzol*

Ausgehend von 8.1 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.031 mmol), 153.3 mg  
30 (0.361 mmol) 2,6-Bis(2-naphthyl)-4-phenylphosphabenzol, 14.0 g (125 mmol) 1-  
Octen und 14.0 g (98 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen  
Versuchsdurchführung einen Phosphabenzolabbau von 54 % (GC).

**Beispiel 15***Abbauverhalten von 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

- 5    Ausgehend von 7.3 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.028 mmol), 167.1 mg (0.439 mmol) 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol, 12.0 g (107 mmol) 1-Octen und 12.0 g (84 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen Phosphabenzolabbau von 5 % (GC).

10

**Beispiel 16***Abbauverhalten von 2,6-Di(2-methylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

- 15    Ausgehend von 7.3 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.028 mmol), 165.0 mg (0.460 mmol) 2,6-Di(2-methylphenyl)-4-phenylphosphabenzol, 12.0 g (107 mmol) 1-Octen und 12.0 g (84 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen Phosphabenzolabbau von 14 % (GC).

20

**Beispiel 17***Abbauverhalten von 2,6-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol*

- 25    Ausgehend von 3.1 mg Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (0.012 mmol), 94.8 mg (0.232 mmol) 2,6-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4-phenylphosphabenzol, 6.0 g (54 mmol) 1-Octen und 6.0 g (42 mmol) Isononanal erhielt man gemäß der allgemeinen Versuchsdurchführung einen Phosphabenzolabbau von 19 % (GC) und 40 % (<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie).

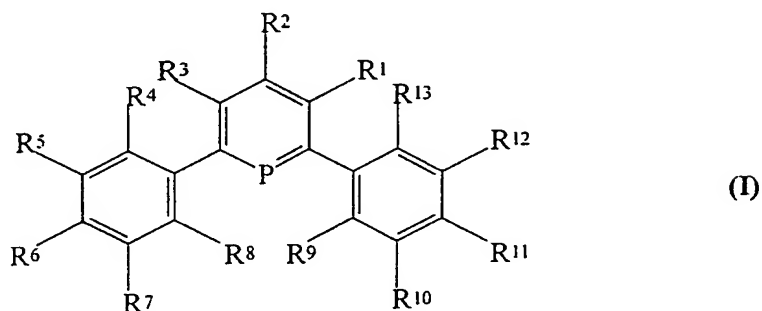
5

## Patentansprüche

10

### 1. Phosphabenzolverbindungen der allgemeinen Formel (I)

15



20

25

in der die Reste  $R^1$  bis  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, COOM,  $SO_3M$ ,  $NR_3X$ ,  $NR_2$ , OR, COOR oder SR (mit M = Wasserstoff,  $NH_4$  oder Alkalimetall, X = Anion, R = Wasserstoff oder  $C_{1-6}$ -Alkyl), oder  $C_{1-12}$ -Alkyl,  $C_{6-12}$ -Aryl,  $C_{7-12}$ -Aralkyl,  $C_{7-12}$ -Alkaryl oder  $C_{3-6}$ -Heteroaromaten bedeuten, wobei die Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste mit den davor genannten Resten substituiert sein können und zwei oder mehrere der Reste zu aliphatischen oder annelierten Ringen verbunden sein können, wobei mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  $R^{13}$  von Wasserstoff verschieden sind.

30

2. Phosphabenzolverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander  $C_{1-12}$ -Alkyl,  $C_{6-12}$ -Aryl,  $C_{7-12}$ -Aralkyl oder  $C_{7-12}$ -Alkaryl bedeuten, oder ( $R^4$  und  $R^3$ ) und/oder ( $R^{13}$  und  $R^1$ ) einen  $C_{2-4}$ -Alkylrest bilden.



3. Phosphabenzolverbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
mindestens einer der Reste  $R^4$  und  $R^8$  und mindestens einer der Reste  $R^9$  und  
 $R^{13}$  unabhängig voneinander  $C_{1-6}$ -Alkyl bedeuten oder ( $R^4$  und  $R^3$ ) und ( $R^{13}$   
5 und  $R^1$ ) jeweils einen  $C_{2-3}$ -Alkylrest bilden.
4. Phosphabenzolverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Rest  $R^2$  einen Phenylrest bedeutet, der durch 1 bis 5  
 $C_{1-6}$ -Alkylreste substituiert sein kann.
- 10 5. Phosphabenzolverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Reste  $R^1$  und  $R^3$  Wasserstoff bedeuten und jeweils  
maximal 3 der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  und  $R^9$  bis  $R^{13}$  von Wasserstoff verschieden  
sind.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)  
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Umsetzung entsprechender  
Pryliumsalze mit  $PH_3$  in Gegenwart oder Abwesenheit einer katalytischen  
Menge Säure oder Base und in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Löse-  
20 oder Verdünnungsmittels.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pryliumsalze  
mit  $PH_3$  bei einer Temperatur oberhalb von  $0^\circ C$  zusammengebracht und bei  
einer Temperatur oberhalb von  $0^\circ C$  bis  $200^\circ C$  und einem Druck oberhalb von  
25 1 bar umgesetzt werden, wobei die Umsetzung bei einem  $PH_3$ -Partialdruck im  
Bereich von 0,1 bis 100 bar erfolgt.
8. Verwendung der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur  
Herstellung von Komplexen mit Metallen der VIII. Nebengruppe des  
30 Periodensystems der Elemente.
9. Komplexe von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 mit  
Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

10. Verwendung von Komplexen gemäß Anspruch 9 als Katalysator zur Hydroformylierung von Olefinen mit CO/H<sub>2</sub>.
- 5 11. Verfahren zur Hydroformylierung von C<sub>2-20</sub>-Olefinen durch Umsetzung mit CO und H<sub>2</sub> in Gegenwart von Komplexen gemäß Anspruch 9 als Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 700 bar.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/02288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/6568

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 16 68 416 A (MÄRKL, GOTTFRIED) 5 August 1971 (1971-08-05) cited in the application page 1, line 1 -page 2, line 18; example 3	1-7
Y	DE 16 18 668 A (MÄRKL, GOTTFRIED) 25 February 1971 (1971-02-25) cited in the application page 1, line 1 -page 2, line 9; examples 4-7	1-5
Y	WO 97 46507 A (GEISSLER BERNHARD ; BASF AG (DE); BREIT BERNHARD (DE); PACIELLO ROC) 11 December 1997 (1997-12-11) cited in the application page 6	1-7
A	page 9, line 11 -page 10, line 5; claims 5,12,15	8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2000

Date of mailing of the international search report

15/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1668416 A	05-08-1971	NONE	
DE 1618668 A	25-02-1971	NONE	
WO 9746507 A	11-12-1997	DE 19621967 A CN 1220653 A EP 0906261 A	04-12-1997 23-06-1999 07-04-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/02288

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/6568

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 16 68 416 A (MÄRKL, GOTTFRIED) 5. August 1971 (1971-08-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 18; Beispiel 3	1-7
Y	DE 16 18 668 A (MÄRKL, GOTTFRIED) 25. Februar 1971 (1971-02-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 9; Beispiele 4-7	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02288

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 46507 A (GEISSLER BERNHARD ; BASF AG (DE); BREIT BERNHARD (DE); PACIELLO ROC) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 6	1-7
A	Seite 9, Zeile 11 -Seite 10, Zeile 5; Ansprüche 5,12,15 -----	8-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02288

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1668416 A	05-08-1971	KEINE	
DE 1618668 A	25-02-1971	KEINE	
WO 9746507 A	11-12-1997	DE 19621967 A	04-12-1997
		CN 1220653 A	23-06-1999
		EP 0906261 A	07-04-1999

**This Page Blank (uspto)**